

011736368

WPI Acc No: 1998-153278/199814

XRAM Acc No: C98-049399

Thermoplastic resin foam - formed using a resin compsn. comprising styrene type resin and propylene resin

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10024436	A	19980127	JP 96180760	A	19960710	199814 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96180760 A 19960710

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10024436	A	11	B29C-045/00	

Abstract (Basic): JP 10024436 A

The foam is formed, using a resin compsn. comprising 50 - 99 pts. wt. of styrene type resin, 1 - 50 pts. wt. of propylene resin. In an apparatus for plasticating continuously, contg. a line for supplying a foaming agent, an inert gas as a foaming agent in the super-critical state is added to the melted thermoplastic resin, in an amt. of 0.1 - 30 pts. wt. based on the resin, whereby the complete solution state of the resin and the gas is formed (gas dissolution process). The cooling process is carried out so that the temp. of the melted resin is reduced. The resin is measured and injected with an injection apparatus having an injection plunger. In the mould, innumerable cell nuclei are formed by the quick reduction of the pressure, and the cell diameters are controlled. At least till the measuring, injection process, the inert gas is kept in the super critical state. The foam has fine, uniform cells. Also claimed is: the prodn. of the thermoplastic resin foam by the above method.

ADVANTAGE - The foam with a good surface appearance and high mechanical strengths, contg. fine uniform cells can be efficiently produced.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-24436

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/00			B 2 9 C 45/00	
45/53			45/53	
C 0 8 J 9/12	CET		C 0 8 J 9/12	CET
// B 2 9 K 25:00				
105:04				

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-180780	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成8年(1996)7月10日	(72)発明者	依田 篤 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	雨宮 英夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	市川 功三 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 若林 忠
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂発泡体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 美麗な表面外観と優れた機械的強度を有する微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を効率的製造方法の提供。

【解決手段】 スチレン系樹脂5.0から9.9重量部、ボリプロピレン樹脂1から5.0重量部からなる樹脂組成物を使用し、発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置において、溶融した熱可塑性樹脂に発泡剤である超臨界状態の不活性ガスを、熱可塑性樹脂に対して0.1から3.0重量部を添加し、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程、および溶融樹脂の温度を下げる冷却工程を行い、射出プランジャーを有する射出装置において計量射出工程を行い、さらには金型内において、急激な圧力低下により多數の気泡核を発生させ、該気泡径を制御する発泡制御工程を行い、かつ少なくとも計量射出工程までは、不活性ガスを超臨界状態に維持することからなる、微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体およびその製造する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系樹脂50から99重量部、ポリプロピレン樹脂1から50重量部からなる樹脂組成物を使用し、発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置において、溶融した熱可塑性樹脂に発泡剤である超臨界状態の不活性ガスを、熱可塑性樹脂に対して0.1から30重量部を添加し、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程、および溶融樹脂の温度を下げる冷却工程を行い、射出プランジャーを有する射出装置において計量射出工程を行い、さらには金型内において、急激な圧力低下により多數の気泡核を発生させ、該気泡径を制御する発泡制御工程を行い、かつ少なくとも計量射出工程までは、不活性ガスを超臨界状態に維持することからなること工程によって得られることを特徴とする微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項2】 スチレン系樹脂50から99重量部、ポリプロピレン樹脂1から50重量部からなる樹脂組成物を使用し、発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置において、溶融した熱可塑性樹脂に発泡剤である超臨界状態の不活性ガスを、熱可塑性樹脂に対して0.1から30重量部を添加し、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程、および溶融樹脂の温度を下げる冷却工程を行い、射出プランジャーを有する射出装置において計量射出工程を行い、さらには金型内において、急激な圧力低下により多數の気泡核を発生させ、該気泡径を制御する発泡制御工程を行い、かつ少なくとも計量射出工程までは、不活性ガスを超臨界状態に維持することを特徴とする微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項3】 発泡制御工程を、樹脂を射出したのちに金型内に充填した高圧ガスを抜くことで行う、請求項2記載の微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項4】 発泡制御工程を、樹脂を射出したのちに金型コアの一部あるいは全部を後退させて行う、請求項2記載の微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発泡剤として不活性ガスを用いた微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂の発泡成形体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 热可塑性樹脂発泡体は、化学発泡剤や物理的発泡剤を用いて製造する方法が知られている。化学発泡法は、一般に原料ペレットと、成形温度で分解してガスを発生する低分子量の有機発泡剤を混合し、該発泡剤の分解温度以上に加熱することにより発泡成形する方法である。この方法は、ガスの発生が分解温度に対して

シャープであり、分解温度も発泡助剤等を添加することによって容易に調製できる上に、微細な独立気泡を有する発泡体を得ることができる。しかし、これらの発泡体は、コストが高いことに加えて、発泡体中に残存する発泡剤の分解残留物のために、発泡体の変色、臭気の発生、食品衛生上の問題などを生じる。また、化学発泡剤が原因である成形機の汚れおよびそれに伴う成形不良についても問題となっている。

【0003】 これに対し、物理的発泡法であるガス発泡法は、成形機で樹脂を溶融したところに、ブタン、ベンタノン、ジクロロジフロロメタンのような低沸点有機化合物を供給し、混練した後、低圧域に放出することにより発泡成形する方法である。この方法に用いられる低沸点有機化合物は、樹脂に対して親和性があるため溶解性に優れ、また、保持性にも優れていることから、高倍率発泡体を得ることができるという特徴を持っている。しかしながら、これらの発泡剤は、コストが高いことに加え、可燃性や毒性等の危険性を有しており、大気汚染の問題を生じる可能性を持っている。また、ジクロロジフロロメタンをはじめとするフロン系ガスはオゾン層破壊の環境問題から全廃の方向へ進んでいる。

【0004】 このような従来法の問題点を解決する為了に、クリーンでコストがかからない炭酸ガス、窒素等の不活性ガスを発泡剤とする方法が数多く提案されている。しかしながら、不活性ガスは樹脂との親和性が低いことから、溶解性に乏しい。このため発泡体は、気泡径が大きく、不均一で、気泡密度が小さいため、外観性、機械的強度、断熱性、発泡倍率の点に問題があった。

【0005】 またストラクチャルフォームを成形するための発泡射出成形においてもこれまで種々の手法が提案されている。これらの手法により得られる発泡体は、表面のスキン層と中間のコア層からなるサンドイッチ構造を形成するため、同重量樹脂の比較では通常の射出成形品よりも3ないし4倍の剛性が得られるなど優れた機械的強度を示す。しかしながら、これらの手法において製造される発泡体の気泡径は50から100μmと大きく、不均一である問題があった。

【0006】 これらの問題を解決する技術として、米国特許4473665号公報には、2~25μmの径を有する微細な気泡を均一に分散させた発泡成形体を得ための製造方法が記載されている。この方法では、まず、加圧下で、不活性ガスを熱可塑性樹脂シート中に飽和するまで含浸させる。その後、熱可塑性樹脂のガラス転移温度まで熱してから、減圧を行い、樹脂に含浸しているガスを過飽和状態にして、気泡核を生成し、急冷することによって、気泡の成長を制御する。または、予め、加圧下で不活性ガスを飽和させた熱可塑性樹脂を加熱溶融して加圧下で賦形したのち、冷却減圧し気泡核を生成、冷却して気泡径を制御する方法を用いた押出成形および射出成形による製造方法が例示されている。以上の

方法によって、微細で多数の気泡を有する発泡体を得ることができるが、不活性ガスは、樹脂との親和性が低いことから、樹脂中にガスを完全に含浸させるのに十数時間をしてしまい、工業的に実施するのは実質的に不可能である。

【0007】米国特許5158986号公報には、発泡剤として超臨界流体を用い、これを熱可塑性樹脂に含浸させることにより、極めて微細な気泡径と大きな気泡密度を有する発泡体を得る技術が記載されている。超臨界流体は、液体に近い優れた溶解性と、気体に近い優れた拡散性を有するため樹脂への溶解性が高く、また樹脂中の拡散速度も大きいことから、短時間で発泡剤を樹脂中に含浸させることができるとなる。この方法では、熱可塑性樹脂を押出機によりシート化し、超臨界状態の二酸化炭素で満たされた加圧室に導入し、該シート中に二酸化炭素を含浸した後、大気圧下の発泡室においてヒーターで加熱し発泡させ、発泡体を得る方法と、押出機で樹脂を溶融したところへ超臨界状態の二酸化炭素を含浸させ、シート状に押し出した成形体を加圧室に導入し、その圧力変化により気泡核を生成し、加熱冷却により、気泡径、気泡密度を制御し、発泡体を得る方法が提案されている。

【0008】しかしながら、いずれの方法も大規模な高圧設備が必要であり、莫大な設備コストを要し、作業効率も悪く、工業化するのは困難である。また前者の方法は、シート状の成形体に直接含浸させるため、二酸化炭素を成形体に完全に浸透させるには長時間を有し、後者の方法は、溶融樹脂中に含浸させるため、前者の方法よりは二酸化炭素の浸透速度は速いが、押出機一台の混練だけで、二酸化炭素の完全相溶化と多数の気泡核の生成を行うことは難しく、微細で多数の気泡を有する発泡体を得ることは困難であった。

【0009】本発明者らは、特開平8-11190号公報において、第1押出機とこれに繋がる混合部を有するアダプターにより、溶融した熱可塑性樹脂に発泡剤である不活性ガスを含浸させ、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程と、第2押出機により、加圧状態を維持したまま、溶融樹脂の温度を下げる冷却工程と、急激な圧力低下により多数の気泡核を発生させる核発生工程と、気泡径を制御する発泡制御工程からなることを特徴とする微細で多数の気泡を均一に有する熱可塑性樹脂発泡体の製造方法を提案した。

【0010】この製造方法では、米国特許4473665号公報や米国特許5158986号公報に記載の製造方法では実質上極めて困難な発泡体の製造を、連続的に行うことが可能である。しかしながら本発明者らのさらなる研究において、当該製造方法は押出加工品の生産速度を上げると、外観不良が発生する傾向にあることが確認してきた。

【0011】また米国特許5158986号公報には、

射出成形機シリンダー内で樹脂を溶融し超臨界の二酸化炭素を含浸させたのち、均一に分散したところで急激に加熱して気泡核を生成し、発泡を制御するために高圧ガスの充填された金型内に、溶融樹脂を射出することで発泡体を得る方法が提案されている。

【0012】しかしながらこの方法においては射出成形機のみで、樹脂溶融、二酸化炭素混練、射出を行っため、また射出の際には樹脂の計量が停止するために、二酸化炭素供給の定量性を確保するのが困難である点、さらに射出後計量を開始する直前に、スクリュウが一旦わずかに後退するため、系内圧力が低下し制御しがたい点に問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、美麗な表面外観と優れた機械的強度を有する微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体と、該熱可塑性樹脂発泡体を効率良く、製造する方法を提供するためになされたものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、美しい表面外観と優れた機械的強度を有する微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体について鋭意研究を重ねた結果、ステレン系樹脂とポリプロピレン樹脂の混合物を超臨界状態の不活性ガスを発泡剤として発泡することで上記目的を達成することを見いだし本発明に到達した。

【0015】本発明は以下の発明から構成される。即ち、本発明は(1)ステレン系樹脂50から99重量部、ポリプロピレン樹脂1から50重量部からなる樹脂組成物を使用し、発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置において、溶融した熱可塑性樹脂に発泡剤である超臨界状態の不活性ガスを、熱可塑性樹脂に対して0.1から30重量部を添加し、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程、および溶融樹脂の温度を下げる冷却工程を行い、射出プランジャーを有する射出装置において計量射出工程を行い、さらには金型内において、急激な圧力低下により多数の気泡核を発生させ、該気泡径を制御する発泡制御工程を行い、かつ少なくとも計量射出工程までは、不活性ガスを超臨界状態に維持することからなること工程によって得られることを特徴とする微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体。

【0016】また本発明は、(2)ステレン系樹脂50から99重量部、ポリプロピレン樹脂1から50重量部からなる樹脂組成物を使用し、発泡剤を供給するラインを有する連続可塑化装置において、溶融した熱可塑性樹脂に発泡剤である超臨界状態の不活性ガスを、熱可塑性樹脂に対して0.1から30重量部を添加し、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程、および溶融樹脂の温度を下げる冷却工程を行い、射出プランジャーを有する射出装置において計量射出工程

を行い、さらには金型内において、急激な圧力低下により多數の気泡核を発生させ、該気泡径を制御する発泡制御工程を行い、かつ少なくとも計量射出工程までは、不活性ガスを超臨界状態に維持することを特徴とする微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。【0017】また本発明は、(3)発泡制御工程を、樹脂を射出したのちに金型内に充填した高圧ガスを抜くことで行い、微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体の上記記載の製造方法。

【0018】また本発明は(4)発泡制御工程を、樹脂を射出したのちに金型コアの一部あるいは全部を後退させることで行い、微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体の上記記載の製造方法。

【0019】上記発明によって気泡の平均径が約0.01~20μmであり、気泡密度が $10^8$ ~ $10^{16}$ 個/cm<sup>3</sup>である微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を効率的に製造することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明で用いるステレン系樹脂としては、ステレン系単量体からなる単独重合体あるいは所望により他の単量体との共重合体が含まれ、一般に市場で容易に入手できるものが使用でき、その製造方法は文献に多く記載されている。ステレン系単量体としてはステレン、α-メチルステレン、α-エチルステレンのような側鎖アルキル置換ステレン、ビニルトルエン、p-メチルステレンのような該アルキル置換ステレン、モノクロルステレン、ジクロルステレン、トリブロモステレン、テトラブロムステレン等のハロゲン化ステレン等が挙げられ、特に好ましくはステレン及びα-メチルステレンである。かかるステレン系単量体の少なくとも一種が用いられる。

【0021】また所望に応じてアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、スマロニトリル等のアクリロニトリル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル系単量体、マレイン酸、無水マレイン酸等のマレイン酸系単量体等も前記ステレン系単量体と共重合させてもよい。

【0022】また、前記ステレン系樹脂はゴム質重合体の存在下に重合させることでゴムがグラフトされたグラフト重合体とすることも可能であり、ゴム質重合体としては、ステレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ブタジエン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

【0023】ステレン系樹脂は塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法によって得られる。

【0024】本発明に使用されるステレン系樹脂には特に制限はないが、JIS K 7210に定められたメルトフローインデックスが0.05から6.0、好ましくは

0.1から4.0、さらに好ましくは0.2から2.0の範囲にあることが好ましい。メルトフローインデックスが0.05未満においては、溶融時の樹脂粘度が高すぎ、射出成形機の負荷が過大となって、加工が困難となる傾向がある。また6.0を超える場合においては、樹脂が発泡時のガス圧に耐えるだけの粘度を保持できず、破泡を生じ微小なセルを生成することが不可能となる。

【0025】ステレン系樹脂として、メルトフローインデックスが1.0から6.0のものを使用した際には、高倍率の製品を得易い。またメルトフローインデックスが0.05から1.0のものを使用した際には、冷却固化が速いため冷却時間の短縮が可能となり、生産性向上の効果が生じる。

【0026】本発明に用いられるポリプロピレン樹脂は、アイソタクチックホモポリプロピレン樹脂、アイソタクチックエチレン-プロピレンブロック共重合体、結晶性アイソタクチックエチレン-プロピレンランダム共重合体であり、一般に市場で容易に入手できるものが使用できる。

【0027】シンジオタクチックポリプロピレン樹脂もまた好適に用いられる。本発明においてシンジオタクチックポリプロピレン樹脂は、例えば特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報に記載されているような互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物および助触媒からなるような触媒で製造でき、また異なる構造の触媒であってもシンジオタクチックベンタッド分率が0.7以上のポリプロピレン樹脂を製造できるものであれば利用できる。その重合方法としてはスラリー重合法、塊状重合法、気相重合法等公知のいずれをも利用できる。本発明において用いられるシンジオタクチックポリプロピレン樹脂は実質的にシンジオタクチック構造を有している限り、コモノマーとの共重合体であっても差し支えない。ここでコモノマーとは、例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペン坦、ノルボルネン等のオレフィン類や、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどのジエン類をいう。そのような共重合体は、前記のシンジオタクチシティの良好なポリ-α-オレフィンを与える公知の触媒の存在下にプロピレンとコモノマーを共重合することによって得ることができる。コモノマーの量は、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下である。

【0028】本発明で使用されるシンジオタクチックポリプロピレン樹脂のシンジオタクチックベンタッド分率は好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.85以上である。また、共重合体の場合は0.5以上が好まし

い。

【0029】またアイソタクチックホモポリプロピレン樹脂、アイソタクチックエチレン-プロピレンブロック共重合体、結晶性アイソタクチックエチレン-プロピレンランダム共重合体、シンジオタクチックポリプロピレン樹脂等を混合して使用することは差し支えない。

【0030】本発明に使用されるポリプロピレン樹脂には特に制限はないが、JIS K7210に定められたメルトフローインデックスが0.05から60、好ましくは0.1から40、さらに好ましくは0.2から20の範囲にあることが好ましい。メルトフローインデックスが0.05未満においては、溶融時の樹脂粘度が高すぎ、射出成形機の負荷が過大となって、加工が困難となる傾向がある。また60を超える場合においては、樹脂が発泡時のガス圧に耐えるだけの粘度を保持できず、破泡を生じ微小なセルを生成することが不可能となる。

【0031】ポリプロピレン樹脂として、メルトフローインデックスが10から60のものを使用した際には、発泡体表面のプロピレン樹脂の濃度が高くなり易いため、良外観発泡体を得易く、またメルトフローインデックスが0.05から1.0のものを使用した際には、冷却固化が速いため二次発泡等による表面外観不良を防止しやすいため冷却時間の短縮が可能となり成形サイクルが短縮でき、生産性向上の効果が生じる。

【0032】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の原料となる、熱可塑性樹脂組成物において、スチレン系樹脂とポリプロピレン樹脂の割合は両者の混合物100重量部中、生産性向上の観点からは、スチレン系樹脂は、50から99重量部、好ましくは60から98重量部、さらに好ましくは70から97重量部であることが好ましい。生産性向上の観点からは、ポリプロピレン樹脂は、1から50重量部、好ましくは2から40重量部、さらに好ましくは3から30重量部であることが好ましい。また発泡体の剛性の観点からは3から20重量部が好ましく、柔軟性付与の為には、35から48重量部が好ましい。

【0033】スチレン系樹脂が50重量部以上、ポリプロピレン樹脂50重量部以下において、微細な気泡径が得られる。

【0034】スチレン系樹脂が98重量部以上、ポリプロピレン樹脂2重量部以下においては、美麗な表面外観は得難い。

【0035】本発明には熱可塑性樹脂組成物の添加剤として発泡核剤として無機微粉末を使用することが可能だが、無機微粉末としては、タルク、炭酸カルシウム、クレー、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ガラスピーズ、ガラスパウダー、酸化チタン、カーボンブラック、無水シリカ等があげられ、好ましくはタルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、無水シリカであり、特に好ましくはタルクであり、その粒径は50μm以下である必要があ

り、好ましくは10μm以下、さらに好ましくは5μm以下である。

【0036】無機微粉末の粒径が50μmを超える場合は、発泡体の気泡径が著しく大きくなり、機械的物性の低下を生じるため好ましくない。

【0037】無機微粉末を添加する場合の添加量は、0.01から40重量部、好ましくは0.05から20重量部さらに好ましくは0.05から10重量部の範囲にあることが好ましい。

【0038】また本発明には熱可塑性樹脂の添加剤として、発泡核剤または外観を改良する滑剤として脂肪族カルボン酸またはその誘導体が使用可能だが、炭素数が3から20のものが好適であり、例えばラウリン酸、ステアリン酸、クロトン酸、オレイン酸、マレイン酸、グルタル酸等およびこれら脂肪族カルボン酸誘導体として、無水物、アルカリ土類金属塩等があげられる。なかでも樹脂中への分散性、溶解性等の観点から、ステアリン酸およびステアリン酸誘導体が好ましく、なかでもステアリン酸亜鉛が特に好ましい。

【0039】脂肪族カルボン酸またはその誘導体を添加する場合の添加量は、0.01から20重量部、好ましくは0.05から10重量部さらに好ましくは0.1から5重量部の範囲にあることが好ましい。

【0040】上記樹脂組成物には、本発明の特性を損なわない範囲において、組成物中に示した無機微粉末、脂肪族カルボン酸およびその誘導体以外にエチレン-ブロピレンゴム、エチレン-ブテングム、プロピレン-ブテンゴム、スチレン-ブタジエンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソブレンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン等の各種エラストマー、可塑剤、顔料、安定剤、充填剤、金属粉等を目的、用途に応じ適宜使用することが可能である。

【0041】本発明の熱可塑性樹脂発泡体の原料となる熱可塑性樹脂組成物の製造方法については特に制限はなく、通常公知の方法を採用することができる。すなわち、スチレン系樹脂、ポリプロピレン樹脂を高速攪拌機等で均一混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機、混合ロール、ニーダー、ブラベンダー等で溶融混練する方法等で製造できる。またスチレン系樹脂とポリプロピレン樹脂を均一混合した状態で使用することも差し支えない。

【0042】本発明に発泡剤として用いられる不活性ガスとしては、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられるがこれらに限定されない。また、これら單

独でも2種以上の混合物でも使用できる。これらのガスの中でも、安全性、熱可塑性樹脂への浸透性の点から考慮して、二酸化炭素および窒素が好ましく、二酸化炭素が特に好ましい。

【0043】また不活性ガスの量は、ステレン系樹脂とポリプロピレン樹脂の混合物100重量部に対して、0.1から30重量部、さらに好ましくは0.2から20重量部であることが好ましい。

【0044】不活性ガスが0.1重量部以下では微細な気泡径は得られず、また30重量部以上においては発泡体表面に水勝れ状の外観不良が生じ、美麗な表面外観は得難い。

【0045】射出成形機内で樹脂組成物の溶融物中に不活性ガスを混合する方法としては、例えば気体状態の不活性ガスを直接あるいは加圧または減圧した状態で注入する方法、液体状態の不活性ガスをプランジャーポンプ等で注入する方法等があげられる。

【0046】これら不活性ガスは、溶融樹脂中への溶解性、浸透性、拡散性等の観点から、成形機内部で超臨界状態となっている必要がある。

【0047】本発明における熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成するガス溶解工程とは、連続可塑化装置内で樹脂を加熱溶融したのち、該溶融樹脂中に超臨界状態の不活性ガスを添加し、均一に混合する工程であり、冷却工程とは、溶融状態にある樹脂を冷却し、射出、発泡に適した粘度になる様調整する工程である。

【0048】計量射出工程とは、射出、発泡に適した粘度になる様、温度制御された樹脂を射出プランジャーに計量し、該射出プランジャーで射出を行う工程であり、発泡制御工程とは、金型内に射出された樹脂を加圧下より圧力低下させ、気泡核を発生させかつ気泡径の大きさを制御する工程である。これらのうち少なくとも、ガス溶解工程および冷却工程は、特開平8-11190号公報記載の方法に準じて行う。

【0049】本発明の一例を説明する。ガス溶解工程においてステレン系樹脂およびポリプロピレン樹脂からなる熱可塑性樹脂の組成物あるいは混合物を、ホッパーより連続可塑化装置中に供給し、加熱溶融させる。また、不活性ガスは、ガスピンドルより昇圧ポンプに輸送され、そこで昇圧され、圧力制御された不活性ガスは連続可塑化装置内の溶融樹脂中に供給され、ガス溶解工程を行う。このとき、連続可塑化装置内に存在する不活性ガスが、樹脂に対する溶解拡散を大幅に高め、短時間で樹脂中に浸透することを可能とするため系内は該不活性ガスの臨界圧力以上および臨界温度以上に維持されている必要がある。例えば、二酸化炭素の場合、臨界圧力は75.3kg/cm<sup>2</sup>、臨界温度は31.35°Cであり、連続可塑化装置内は、圧力が75~400kg/cm<sup>2</sup>、さらには100~300kg/cm<sup>2</sup>の範囲が、温度は100~400°C、さらには110~280°Cの範

囲が好ましい。また、連続可塑化装置内に供給する不活性ガスが、すでに超臨界状態であっても構わない。

【0050】連続可塑化装置内で溶融樹脂と不活性ガスとがスクリュウにより混練され、熱可塑性樹脂と不活性ガスの完全相溶状態を形成させる。完全相溶後冷却工程において、連続可塑化装置先端の温度制御で、溶融状態にある樹脂を100~200°C好ましくは110から180°Cに冷却し、この後の射出、発泡に適した粘度になるよう調整する。

【0051】射出、発泡に適した粘度になる様に温度制御された溶融樹脂は、計量射出工程において、開閉バルブを介して接続された射出プランジャーを有する射出装置へと送られる。該開閉バルブが閉にあるとき、溶融樹脂の流入で、該射出プランジャーの後退することによって計量される。この時該射出プランジャー内で溶融樹脂が発泡しないよう、背圧をかけ系内圧力を制御する必要がある。このときの背圧は、不活性ガスの臨界圧力以上である必要がある。

【0052】計量終了後、該開閉バルブが閉に切り替わり、該射出プランジャーによって、金型内への射出を行う。計量後射出を行う前に該射出プランジャーをサックバックさせることで、射出装置内の圧力をわずかに低下させることで気泡核の生成を誘発する方法も好適に用いられる。

【0053】該開閉バルブが閉に切り替わり、該射出プランジャーによって、金型内への射出を行う間、連続可塑化装置は射出工程とは独立して樹脂の溶融、および二酸化炭素の供給混練を行うことが可能であるため、系内の圧力調整が容易である。

【0054】なお微細で均一な気泡を有する発泡体を製造するためには、少なくともガス溶解工程、冷却工程、計量射出工程において、不活性ガスは超臨界状態である必要がある。

【0055】射出される直前の金型内には、ガスピンドルあるいは昇圧ポンプより圧力制御バルブを介して供給される高圧ガスを所定の圧力下で充填しておく。例えば、高圧ガスとして窒素を使用する場合、その圧力は5~150kg/cm<sup>2</sup>好ましくは10~100kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。発泡制御工程において、該高圧ガスを充填させた金型内に熱可塑性樹脂と不活性ガスの相溶状態を形成した溶融樹脂を射出する。射出後、金型内に充填した高圧ガスを急速に抜くことにより、金型内に急激な圧力低下を生じさせる。該工程により、樹脂に含浸しているガスは、過飽和状態となり、多数の気泡核が生じる。気泡径は、金型温度、金型内圧力、および圧力低下速度により、制御することが可能である。

【0056】また金型内急激な圧力低下を生じさせる方法として、金型内に熱可塑性樹脂と不活性ガスの相溶状態を形成した溶融樹脂を射出したのち、コアの一部または全部を後退させ、金型内の容量を急激に増し、金型内

に急激な圧力低下を生じさせる方法も好適に用いられる。

【0057】これら発泡を制御する方法はそれぞれ単独であっても十分な発泡制御効果が得られるが、2つの方法を併用することには何ら支障はない。

【0058】なお本発明により美麗な表面外観と優れた機械的強度を有する微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体が得られるのは、以下の理由によるものと推定される。

【0059】ステレン系樹脂およびポリプロピレン樹脂の混合物を溶融したところに不活性ガスを添加し、均一に混合された樹脂組成物は、プランジャーから射出される際に、せん断により射出成形品の厚み方向にステレン系樹脂とポリプロピレン樹脂の濃度勾配を生じる。このとき外部はポリプロピレン樹脂が高濃度になり、内部はステレン系樹脂が高濃度となる。このうち内部のステレン系樹脂は圧力調節等により発泡し、均一微細なセルを生成するが、外部のポリプロピレン樹脂は冷却されることで発泡しないかあるいは僅かに発泡するに留まり、時間の経過と共に不活性ガスが抜ける。これにより発泡体外部は未発泡層を形成し、美しい表面外観になると推定される。冷却固化が速いため二次発泡等による表面外観不良を防止しやすいため冷却時間の短縮が可能となり成形サイクルが短縮でき、ステレン系樹脂単独に比べて、1.5から2倍の加工速度を得ることが可能となる。

【0060】本発明により、美しい表面外観と優れた機械的強度を有する微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を、効率良く製造することが可能になる。

【0061】

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例に記した物性評価は次の方法にしたがって実施した。

【0062】1) 表面外観

射出成形時の金型内冷却時間を30秒に設定し成形した発泡体の表面を目視観察し、一様で均一な場合を○、水跡状の跡がある等表面外観が一様ではない場合を×とした。

【0063】2) 衝撃試験

JIS K7110に準拠し、アイソット衝撃試験により行った。なお試験片は、発泡体を切削加工し、1号ノッチ入りアイソット衝撃試験片を作製し使用した。また強度試験の比較対象として、発泡体より作製した試験片と同一形状の試験片を、未発泡樹脂を切削することで作製し使用した。

【0064】3) セル径

走査型電子顕微鏡により撮影した写真を画像処理し、求めた気泡の円相当径を気泡の平均径とした。

【0065】4) セル密度

走査型電子顕微鏡により撮影した写真を画像処理し、5

$0.0\mu m$ 四方の中にある気泡数から $1\text{cm}^2$ 当たりの気泡数を算出し、それを2分の3乗した値を気泡密度とした。

【0066】5) セルの均一性

走査型電子顕微鏡により撮影した写真 $5.0\mu m$ 四方中の全ての気泡の径が、平均セル径の2倍以下の場合を○、それ以外の場合を×とした。

【0067】実施例1

200°C、5kgにおけるメルトフローインデックスが2.6g/10分であるポリスチレン樹脂(三井東圧化学(株)製、トーボレックス555-57)のペレット90重量部と、230°C、2.16kgにおけるメルトフローインデックスが8g/10分であるポリプロピレン樹脂(三井東圧化学(株)製、三井ノープレンJHH-G)のペレット10重量部をドライブレンドしたのち、該混合物をホッパーより口径3.0mm、L/D=3.0のスクリュウを持つ連続可塑化装置中に供給し、230°Cで加熱溶融し、昇圧ポンプにより $180\text{kg/cm}^2$ に昇圧し超臨界状態とした二酸化炭素1.5重量部を、該樹脂が完全に溶融したところに供給した。連続可塑化装置中で二酸化炭素と溶融樹脂を混練溶解させ徐々に冷却し、150°Cに設定した射出装置へ計量後、50°Cに設定した金型内に射出した。このとき、射出される直前の金型内には、窒素ガスを $70\text{kg/cm}^2$ の圧力下で充填させておいた。射出終了後、金型内に充填させた窒素ガスを1秒間で抜き、さらに金型のコアを2mm後退させることで、樹脂発泡成形体である引張試験用ダンベル片(試験片厚み4mm)を得た。この間、金型内での冷却時間を30秒として連続的に成形したが離型後に発泡体の表面が二次発泡により不良にあることは皆無であった。発泡体の評価の結果を表1に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

【0068】実施例2

実施例1において、ポリスチレン樹脂とポリプロピレン樹脂の他に平均粒子径 $2\mu m$ のタルク2重量部およびステアリン酸亜鉛0.5重量部を添加した以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表1に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

【0069】実施例3から6

実施例1において、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂および二酸化炭素の割合を表1に示した割合とした以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表1~2に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

【0070】実施例7

実施例1において、ポリスチレン樹脂を200°C、5kgにおけるメルトフローインデックスが10g/10分であるポリスチレン樹脂(三井東圧化学(株)製、トーボレックス525-51)とした以外は、実施例1に従

い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表2に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

#### 【0071】実施例8

実施例1において、ポリスチレン樹脂を200°C、5kgにおけるメルトフローインデックスが1.8g/10分であるポリスチレン樹脂（三井東圧化学（株）製、トーボレックス575-57）とした以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表2に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

#### 【0072】実施例9

実施例1において、ポリプロピレン樹脂を230°C、2.16kgにおけるメルトフローインデックスが1.5g/10分であるポリプロピレン樹脂（三井東圧化学（株）製、三井ノーブレンJS-G）とした以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表3に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

#### 【0073】実施例10

実施例1において、ポリプロピレン樹脂を230°C、2.16kgにおけるメルトフローインデックスが1.5

g/10分であるポリプロピレン樹脂（三井東圧化学（株）製、三井ノーブレンJ3H-G）とした以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表3に示す。表面外観良好、高強度かつ微細で均一な気泡を有する発泡体であった。

#### 【0074】比較例1

実施例1において、ポリプロピレン樹脂を添加せずポリスチレン樹脂のみを使用した以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表4に示す。冷却時間30秒では、離型後に二次発泡し発泡体表面が不良となつたが、冷却時間60秒では二次発泡せず、良外観の発泡体を取得できた。

#### 【0075】比較例2から4

実施例1において、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂および二酸化炭素の割合を表1に示した割合とした以外は、実施例1に従い発泡体を得た。発泡体の評価の結果を表4に示す。表面外観不良、微細な気泡ではない、気泡数が少ない等の点で好ましくなく、本発明で意図する発泡体は製造不可能であった。

#### 【0076】

【表1】 表1

	実施例			
	1	2	3	4
ポリスチレン樹脂（重量部）	9.0	9.0	9.0	9.0
ポリプロピレン樹脂（重量部）	1.0	1.0	1.0	1.0
二酸化炭素（重量部）	1.5	1.5	3	2.5
タルク（重量部）	0	2	0	0
ステアリン酸亜鉛（重量部）	0	0.5	0	0
表面外観	○	○	○	○
衝撃強度 発泡体 (kg-cm/cm)	9.5	12.0	9.0	13.0
未発泡品 (kg-cm/cm)	5.0	5.0	5.0	5.0
セル径 (μm)	8	7	18	3
セル密度 (個/cm³)	2×10³	5×10³	2×10³	8×10³
セルの均一性	○	○	○	○

【0077】

【表2】 表2

	実施例			
	5	6	7	8
ポリスチレン樹脂 (重量部)	9.5	5.5	9.0	9.0
ポリプロピレン樹脂 (重量部)	5	4.5	1.0	1.0
二酸化炭素 (重量部)	1.5	1.5	1.5	1.5
タルク (重量部)	0	0	0	0
ステアリン酸亜鉛 (重量部)	0	0	0	0
表面外観	○	○	○	○
衝撃強度 発泡体 (kg-cm/cm)	9.0	11.0	9.5	8.5
未発泡品 (kg-cm/cm)	5.0	5.0	5.0	4.0
セル径 ( $\mu$ m)	8	8	10	6
セル密度 (個/cm <sup>3</sup> )	$2 \times 10^3$	$3 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$4 \times 10^3$
セルの均一性	○	○	○	○

【0078】

【表3】 表3

	実施例	
	9	10
ポリスチレン樹脂 (重量部)	9.0	9.0
ポリプロピレン樹脂 (重量部)	1.0	1.0
二酸化炭素 (重量部)	1.5	1.5
タルク (重量部)	0	0
ステアリン酸亜鉛 (重量部)	0	0
表面外観	○	○
衝撃強度 発泡体 (kg-cm/cm)	12.0	11.5
未発泡品 (kg-cm/cm)	5.0	4.0
セル径 ( $\mu$ m)	7	12
セル密度 (個/cm <sup>3</sup> )	$3 \times 10^3$	$3 \times 10^3$
セルの均一性	○	○

【0079】

【表4】 表4

	比較例			
	1	2	3	4
ポリスチレン樹脂 (重量部)	100	40	90	90
ポリプロピレン樹脂 (重量部)	0	60	10	10
二酸化炭素 (重量部)	15	15	0.05	40
タルク (重量部)	0	0	0	0
ステアリン酸亜鉛 (重量部)	0	0	0	0
表面外観	X	O	O	X
衝撃強度 発泡体 (kg-cm/cm)	9.0	9.5	5.0	9.5
未発泡品 (kg-cm/cm)	5.0	5.0	5.0	5.0
セル径 ( $\mu\text{m}$ )	8	50	100	8
セル密度 (個/cm <sup>3</sup> )	$2 \times 10^6$	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^6$	$7 \times 10^6$
セルの均一性	O	X	O	X

## 【0080】

【発明の効果】本発明により、美麗な表面外観と優れた機械的強度を有する微細で均一な気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体が、効率良く製造することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法の一例を示す概略構成図。

## 【符号の説明】

- (1) 連続可塑化装置
- (2) スクリュウ

(3) 開閉バルブ

(4) 射出プランジャー

(5) 射出装置

(6) 開閉バルブ

(7) ホッパー

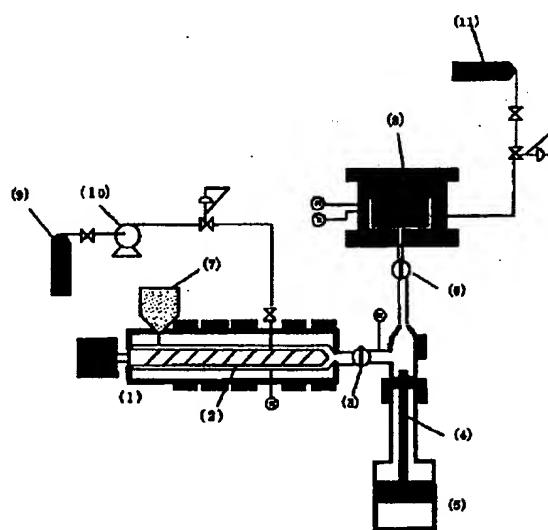
(8) 金型

(9) ガスボンベ

(10) 昇圧ポンプ

(11) ガスボンベ

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25:00				
(72) 発明者 西川 茂雄		(72) 発明者 末田 公宣		
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井		神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井		
東庄化学株式会社内		東庄化学株式会社内		
(72) 発明者 井上 喜夫		(72) 発明者 江里口 真男		
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井		神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井		
東庄化学株式会社内		東庄化学株式会社内		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**